

簡單なる瓦斯反應に對する理論

高 木 幹 雄

此處に簡單なる瓦斯反應と云ふのは $Y+XZ \rightarrow XY+Z$ の如き置換反應或は $VX+YZ \rightarrow VY+XZ$ の如き複分解の事である。原子を含む二次反應 (例へば $H+HB_r \rightarrow H_2+B_r$) が發熱反應である場合には活性化熱は不要であると云ふ假定は Nernst¹⁾ や Herzfeld²⁾ に依てなされた。又 Polanyi³⁾ 等はアルカリとハロゲンとの反應の研究から一つの原子が一つの分子と發熱反應をする時は衝突が總て有効である即活性化熱は不要であると推定した。かゝる簡單なる反應に對する完全なる理論的研究は未だ無いが近時量子論を用ひて之を研究せんとする試が二三の人々に依つて行はれてゐるが嚴密にこの問題を取扱ふと非常に複雑になり事實上不可能であるから簡單化された場合で満足しなければならぬ。最初之に成功した人は London⁴⁾ であり Eyring 及び Polanyi⁵⁾ は之を改良し Pelzer 及び Wagner⁶⁾ は更に之を擴張した。此處に紹介するのは主として Eyring 及び Polanyi の説である。

I. エネルギー曲面

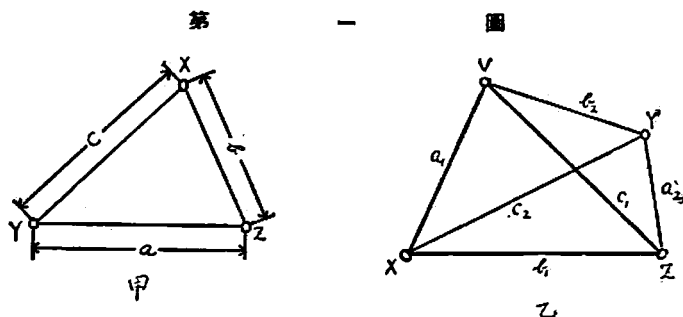
今此處に二つの一價原子よりなる系を考へるとその系のエネルギーは原子間の距離 a の函數として表はされる。Heitler 及び London⁷⁾ によればこのエネルギー $\epsilon(a)$ は共鳴エネルギー $\alpha(a)$ とクーロンのエネルギー $A(a)$ なる二つの部分から成立して居る。即ち $\epsilon(a) = A(a) + \alpha(a)$

次に第一圖甲の如く三つの原子 XYZ から成つてゐる系を考へる。X が存在し

—(紹介)—

(134)

(高木幹雄) 簡單なる瓦斯反應に對する理論



て居ない時に YZ なる系の有するエネルギー (YZ の解離エネルギー) が前記の $\epsilon(a)$ である。同様に Y が存在しない時に XZ なる系の有するエネルギーは $\epsilon(b) = B(b) + \beta(b)$, 又 Z が存在しない時に XY なる系の有するエネルギーは $\epsilon(c) = C(c) + \gamma(c)$ である。そして XYZ なる全系の有するエネルギー W_{abc} は次の(近似) 方程式で表はされる

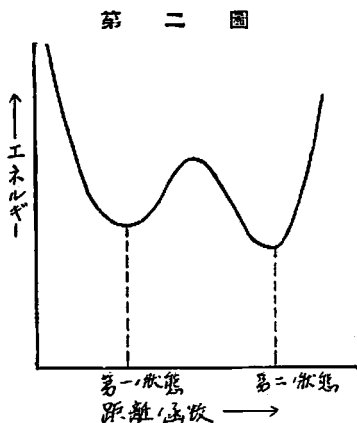
$$-W_{abc} = A + B + C + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 - \alpha\beta - \beta\gamma - \gamma\alpha} \dots\dots\dots (1)$$

四つの原子から成つてゐる系のエネルギーも同様な式

$$E_1 = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + C_1 + C_2 + \sqrt{(\alpha_1 + \alpha_2)^2 + (\beta_1 + \beta_2)^2 + (\gamma_1 + \gamma_2)^2 - (\alpha_1 + \alpha_2)(\beta_1 + \beta_2) - (\beta_1 + \beta_2)(\gamma_1 + \gamma_2) - (\gamma_1 + \gamma_2)(\alpha_1 + \alpha_2)}$$

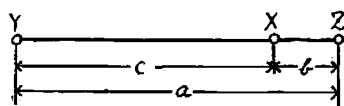
(第一圖乙参照)で表はされるが此處では簡單のために三つの原子からなる系のみ
に就て論じて行く。(1)式から明な如くかくの如き系(例へば $H + HBr$ 或は $H_2 + Br$ 等)のエネルギーはその中の任意の二つの原子を取つて考へた系(例へば H_2 或は HBr)のエネルギーが判つて居ればそれから計算する事が出来るのである。 W_{abc} が原子間の距離 a, b, c の函数として表はされるから W, a, b 及び c を座標軸にとり a, b 及び c にあらゆる可能な値を取らすとこゝに一つのエネルギー曲面を得る。四本の座標軸を要するから圖示し得ないが假に第二圖の如く表はす。化學反應の出發物質と生成物質はエネルギーの二つの極小點に相當しこの極小點はエネルギーの山(ポテンシャル障壁)で別隔てられてゐる。第一の状態(出

發物質) から第二の狀態 (生成物) に移るあらゆる可能な道の中でエネルギーの山脈の最も高からざる處を通る道が實際の反應の道と考へられる。そしてその時通る最も高い所と出發點との高さの差が活性化熱を與へる。併しこの様な道を搜し出す事は大変面倒な事である。今考へて居る様な簡單なる場合即三つの原子の場合に於てすらエネルギーは三つの變數の函數であるから此の變化を表はすには四次の空間が必要である。それで我々が實際にこの理論を使ふ爲には一つの制限を設けなければならない



い。London はこの制限を設けて理論を実用的にする事に成功した。即彼に依ればかゝる三つの原子からなる反應に於てはそれら三原子の運動が一直線上にある

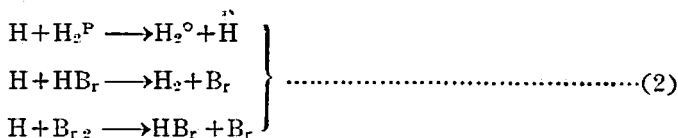
第 三 圖



時に最も小なる活性化熱で進行するのである。即 Y+XZ→YX+Z なる反應に於ては第三圖の如く Y が XZ の分子

軸の方向から進んで來る時に最も反應が容易に進む。

かゝる場合には $a=b+c$ であるから獨立變數は二つになりエネルギーは二つの變數 b, c の函數となるから之を空間的に表はす事が可能である。以下次の如き場合に就て論じよう。



London は之等の變化は斷熱的 (分子物理で使はれる意味の) に起るものとし

(136) (高木幹雄) 簡單なる瓦斯反應に對する理論

て取扱つた。かゝる形式の置換反應は連鎖反應の部分反應としてよく考へられるものであるから大變興味深いものである。

II. 活性化熱の成分

London は $A, B, C=0$ であり且兩側の原子による共鳴エネルギー α は無視し得るものと假定した。然る時は (1) 式は大變簡單になる。即ち

$$-W_{abc} = \sqrt{\beta^2 + r^2 - \beta r}$$

斯の如くすれば出發狀態と終結狀態を別隔てゐるエネルギーの山の高さ即ち活性化熱は 0.13β 、即ち $0.13D$ (D は分子 XZ の解離熱) である事は計算して見れば容易に判る。そしてこの山頂は丁度 $r = \frac{\beta}{2}$ の處にある。この $0.13D$ なる活性化熱を活性化熱の β 成分と云ふ。活性化熱の中にはこの β 成分の他に初め無視した α 及びクーロンのエネルギーに由來するものがある。前者は常に正即ち活性化熱を増加するはたらきがあり活性化熱の α 成分と云ふ、後者は逆に常に負で活性化熱を減するはたらきがあるから活性化熱のクーロンの部分による減少或は單にクーロン活性化熱と云ふ。尙零度振動のエネルギーは反應前と反應最中に於て異なるからその差が活性化熱に如何に影響するかを考へねばならぬが之は後に詳しく述べる事にす。

III. 近似的エネルギー曲面

我々は實際にエネルギー曲面を書いてみようと思ふ、初めはクーロンの部分及び零度振動のエネルギーを無視して行き次には零度振動のエネルギーを考へに入れ、更に Heitler 及び London の理論から計算したクーロンのエネルギー及び共鳴エネルギーを水素の場合に考へ又適當な補正を加へ最後には此等の反應を運動論的に論じ活性化熱の幾分が飛行のエネルギーで幾分が振動のエネルギーであるかを論じよう。

さて今近似的に結合のエネルギーが共鳴エネルギーのみから成つてゐるとするとエネルギー曲面は

$$W''_{abc} = \sqrt{\alpha(b+c)^2 + \beta(b)^2 + \gamma(c)^2 - \alpha(b+c)\beta(b) - \beta(b)\gamma(c) - \gamma(c)\alpha(b+c)} \dots \dots \dots (3)$$

で表はされる。但し $b+c=a$ なる事は第三圖に示す通りである。

H. Eyring⁹⁾ の提言に従つて我々は α, β, γ を帯スペクトルから求める。即ち Morse¹⁰⁾ の近似式を用ひる。Morse に従へば二原子分子の結合のエネルギー ϵ は次式で示す如く二原子間の距離 r の函數として與へられる。

$$\epsilon = D(e^{-2k(r-r_0)} - 2e^{-k(r-r_0)})$$

こゝに D は解離エネルギー (即ち解離熱 + 零度振動のエネルギー)

$$k = 0.2454 \sqrt{Mb''}$$

であり b'' は非調和恒數

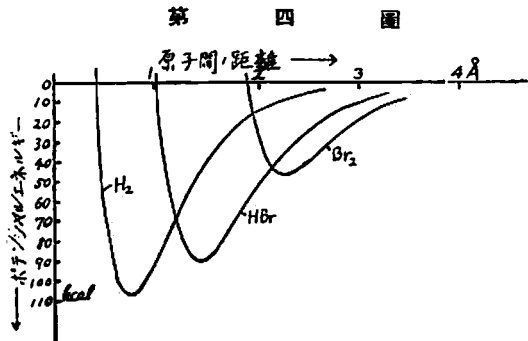
M は有効質量であつて二つの原子の質量を M_1, M_2 とすれば

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

r_0 は核間の正規の距離

そしてこの ϵ が α, β, γ に近似的に相當するわけである*。

さて (2) の如き反應に對しては原子對 H-H, H-Br 及び Br-Br のエネルギー曲線を知ればそれを用ひて W_{abc}'' が計算出来る。第四圖は Morse の近似式によつて計算した之等のエネルギー



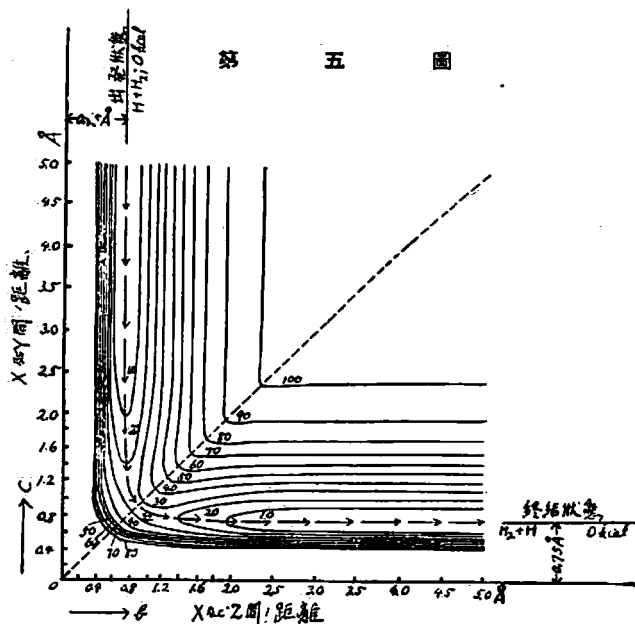
* 嚴密に云へば

$\epsilon(a) = \alpha(a) + A(a) + \text{其他の力によるエネルギー}$
 であるが此處では
 $\epsilon(a) \doteq \alpha(a), \epsilon(b) \doteq \beta(b), \epsilon(c) \doteq \gamma(c)$ としてゐる

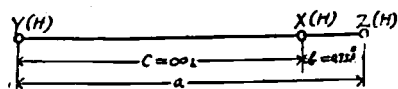
(133)

(高木幹雄) 簡單なる互斥反應に對する理論

曲線である。 $H+H^+P_2 \rightarrow H^+O_2+H_2$ なる反應のエネルギー曲面を之により求めると第五圖の如くなる。これはエネルギー曲面に等高線を引き上から見下した圖であつて従軸には X と Y 間の距離 (第六圖参照) c を、横軸には X と Z 間の距離 b



を、紙面に直角な軸にはエネルギーが取つてある。 H^+O_2 と H^+P_2 のエネルギー差は小であるから無視したから圖形は點線で示した 45° の對角線に關しては對稱である。今 $c=\infty$ で $b=b_0=0.75\text{\AA}$ (= 水素分子の原子間の正規の距離) の處を出發状態にとり $b=\infty$ で $c=c_0=0.75\text{\AA}$ の處を終



第六圖

結状態にとる(第三圖参照)。出發及終結状態は圖に於ける兩エネルギー谷 (Energietales) の遠方の底にあり其處をエネルギーの標準點とした。等高線に書いてある數字は其處から測つた高さで單位は kcal である。即ち $|D| - |W_{abc''}|$ であつて標準點としては第六圖に示す状態をとつてゐる。第五圖の右上にある大きな臺地の部分は三つの原子を引放した状態であつて此處のエネルギーは D 即ち H_2 分子の解離エネルギーである。

我々は反應は矢で示した如く等高線の直角横截曲線(orthogonale Trajektorie)に沿つて進行するものと假定する。然る時はこの道は $b=c=0.95\text{\AA}$ の所で最も高くなつてゐてこの高さが即ち活性化エネルギーである。矢で示した道と座標軸との間に於てはエネルギーの山は急傾斜をなしてゐるが之は原子の反撥力からくるものである。右上の方に向つてやはり上り坂をなしてゐるが前にくらべるとやゝ緩やかであつて右上に臺地を形成してゐる。この臺地と左及び下方の急傾斜面との間に二つの谷(この谷の底を矢で示した道が通つてゐる)が横つてゐてこの谷は對角線に近づくに従つて淺くなり對角線の附近では鞍型をなして居る、そして二つの谷はこの鞍を通して互に連結してゐる。急傾斜の部分即ち壓縮に相當する部分に於てはエネルギーは座標の減少と共に非常に大になるべきであるがこの圖形を作り出す時に色々近似法を用いた爲にこの部分は單に D の 90% の高さになるだけでこれから先はかへつて下つて來るのである。それで我々はかかる部分に就てはこの圖は無効であるとして残りの部分のみで満足しなければならぬ。

尙この圖をよく理解する爲に次に二三の性質をのべる。

この圖上に於て状態を表はす點(今後之を状態點と呼ぶ事にする)が座標軸に平行に移動する事は b 或は c の中の一つが不變であり他が變る事を意味する、即ち二つの外側原子の中の一つと中央原子との距離は不變であり中央原子と他方の外側原子との距離のみが變る事を意味する。故に状態點が矢に示す道に沿つて左上方無限の所から c 軸に平行に移動して來たとするとそれは一つの H 原子が H_2 分子にその分子軸の方向から近づいて來た事を意味する。この場合に H_2 分子は何ら影響を受けないが状態點が鞍の近くまで來ると道が彎曲してゐるから b が大になつてくる。即ち HP_2 分子の原子間の距離が擴大する。又同時に谷底は漸次に淺くなり遂に鞍に達する。鞍の上では中央原子と外側の兩原子間の距離は相等しく又鞍の高さが活性化エネルギーである。この状態に於ては $b=c=0.95\text{\AA}$ であり(正規の水素の原子間の距離は $0.75\text{\AA}$ であるから)約 $0.2\text{\AA}$ だけもとの水素分

(140)

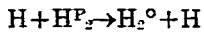
(高木幹雄) 簡單なる瓦斯反應に對する理論

子は擴張せられてゐる。この状態が即ち活性化された状態である。

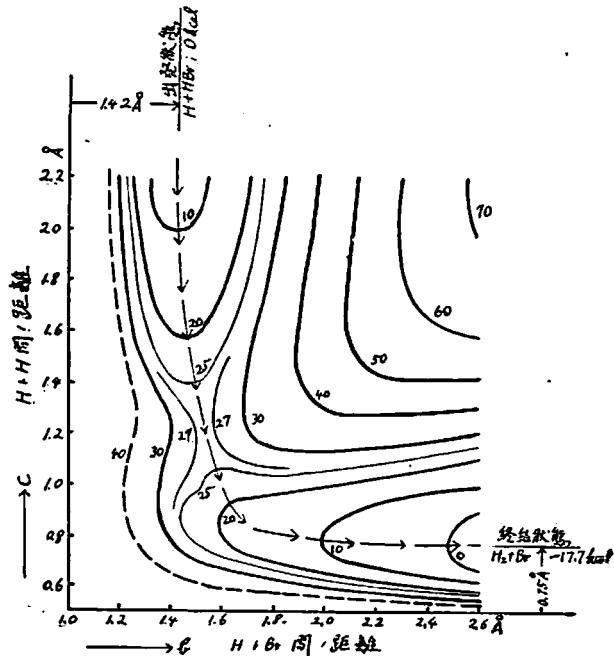
第五圖は共鳴エネルギー全體を考へたものであるが若し $\alpha(b+c)$ を無視すると即ち兩外側原子間の共鳴エネルギーは之を無視し得るとすれば、 $b=c$ の所では $W_{abc}=\beta(b)=\gamma(c)$ となるから鞍の代りにそこに一つの穴が出来る。そしてその穴と出發谷とは一つの障壁によつて別隔てられてゐる。この障壁は前述の如く $r=\frac{\beta}{2}$ の處にありその高さが活性化熱の β 成分を與へてゐる。穴と終結谷との間にも同様に $\beta=\frac{\gamma}{2}$ の處に障壁がある。

第七圖は $H+HBr \rightarrow H_2+B_r$ に對し(3)式と Morse の式を用ひて書いたエネルギー曲面の鞍の附近を示したものである。點線で示した處より先は前述の如く無効の部分である。

第 七 圖

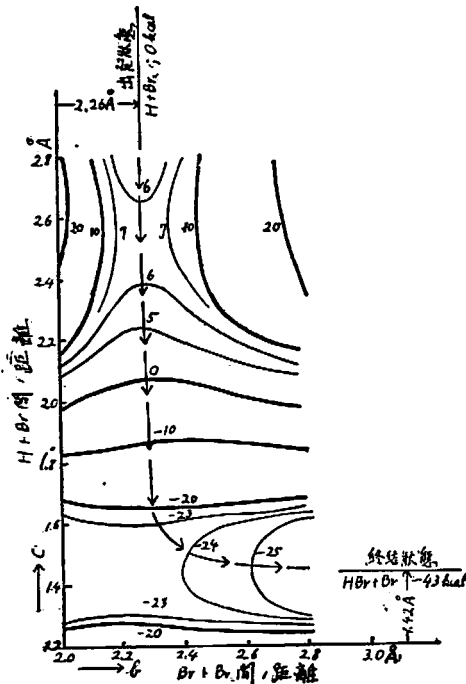


の時と異り出發及び終結状態は互に著しく異り従つて圖形も亦對稱的ではない。そして出發及終結状態の高さの差は實熱量を與へて居る。特に注意すべきは終結谷がづつとC軸の方に延びて居り急に斜右に彎曲して出發谷の方に向つてゐる事である。



—(紹介)—

第 八 圖



從て二つの谷を別けてゐる鞍部は殆ど C 軸に平行になつてゐて活性化された状態（即ち鞍の上）に於ては HBr_2 分子は僅に $0.1\text{\AA}$ だけ擴張されてゐるにすぎない。

第八圖は $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$ の場合の鞍の附近を示したものであつて第七圖に於て現はれた諸傾向は第八圖に於てはもつと著しくなつてゐる。例へば活性化された状態に於ても Br_2 分子は少しも擴張されてゐない。

IV. 活性化エネルギーと零度振動との關係

反應してゐる原子系の振動の性

質が反應の進行と共に如何に變化して行くかを吟味すると活性化に對し零度振動のエネルギーが如何なる役割を演じてゐるか判る。

出發及び終結状態に於ける零度振動のエネルギーはそれ等の状態に於ける基礎振動 (Grundfrequenz) を夫々 ν_1, ν_2 とすれば

$$\eta_1 = \frac{h\nu_1}{2}, \quad \eta_2 = \frac{h\nu_2}{2} \quad \text{である。}$$

活性化された状態即ち鞍部に於て行はれる振動は第五圖の對角線に沿つたものであつて之は H_2 なる擬分子に於て中央の原子に對して兩側原子が近づいたり離れたる事に相當する。鞍部に於ける傾斜（對角線に沿つたもの）は出發谷に於ける傾斜（b 軸に平行な線に沿つたもの）よりもづつと緩やかであるから（第

(142) (高木幹雄) 簡單なる瓦斯反應に對する理論

九圖参照) 兩側原子を中央原子に引きつける力は H_2 分子を擴げた時にそれを元に返さうとする力より遙かに小である。しかも兩方の場合に動く質量は同様であるから當然振動數は鞍部に於ける方が小である。従つて鞍部に於ける零度振動のエネルギー $\eta^* = \frac{h\nu^*}{2}$ は出發谷に於けるそ

れよりも遙かに小である。よつて $\eta_1 - \eta^* \div \eta_1$ だけのエネルギーは活性化熱を減小するはたらきを持つ。即ち活性化熱は

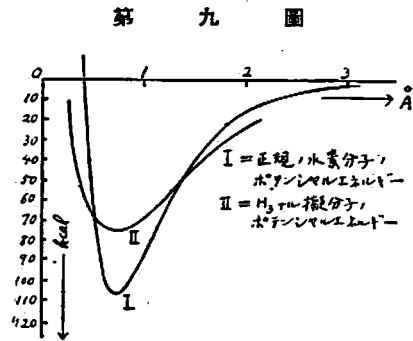
$$|D| - |W^*| - (\eta_1 - \eta^*) \text{ となる。}$$

こゝに D 及び η_1 は出發物質の解離エネルギー及び零度振動のエネルギー、 W^* 及び η^* は(3)式に依て計算した鞍部に於けるエネルギー及び零度振動のエネルギーである。

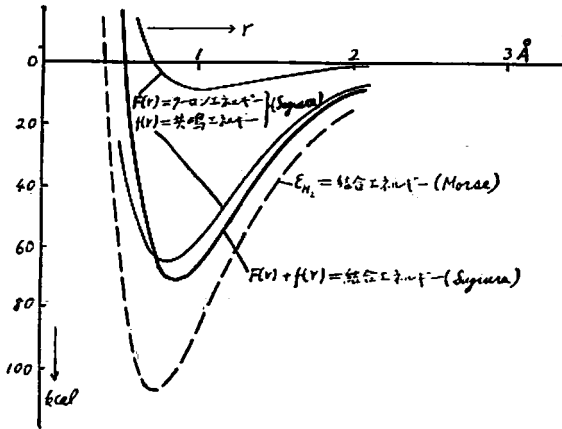
一體零度振動のエネルギーはどれ位の大きさのものであるかを示ふと水素の時は相當大であつて 6.2kcal である。

V. 共鳴及びクーロンのエネルギーの理論的計算と正しいエネルギー曲面

我々は先にクーロンのエネルギーを無視し結合のエネルギーは皆共鳴エネルギーであると假定して計算したが此の假定を捨て、共鳴及びクーロンのエネルギーを個々別々に理論的に算出してそれを使用して正しいエネルギー曲面を求めようと思ふ。今こゝで問題としてゐる反應は $H + H^{11}P_2 \rightarrow H^{11}O_2 + H$ であるから單に水素の共鳴及びクーロンのエネルギーを原子間の距離の函數として求むればよい。今之等の函數を夫々 $f(r)$ 、 $F(r)$ とする。 $f(r)$ 及び $F(r)$ は Heitler 及び London の理論から Sugiura が計算してゐるからそれを用ひる。第十圖はかゝして求めた理論



第 十 圖

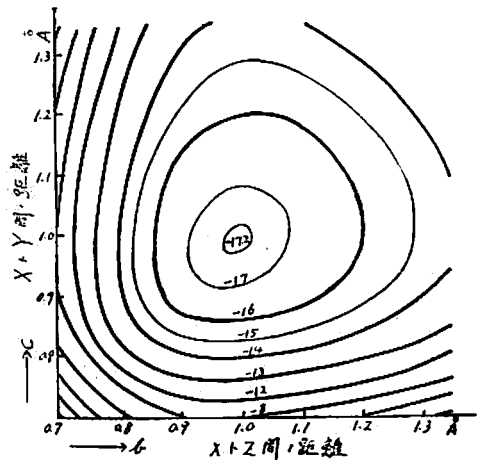


曲線と Morse の半ば實驗的に得た曲線とを圖示したものである。圖に見る如く Morse の曲線(點線)と理論曲線(太い實線)とは可にりの違を示してゐて Heitler 及び London の理論が完全でないことを示してゐる。

Morse 曲線は半ば實驗的

に求めたものであるからこの方が眞に近いであらう(少くともエネルギーの極小値附近に於ては)しかし之は共鳴とクーロンのエネルギーの和を與へてゐるものであつて別々に之等のエネルギーを知る事は出来ない。理論曲線は別々に與へてゐるが不正確である。併しクーロンの方は圖に見られる如くその絶対値が小であるから多少不正確であつても全體に大した悪影響を與へない。今このクーロンの曲線を用ひてクーロンのエネルギーのみによるエネルギー曲面を書いて見ると第十一圖の如くなる。即ち

第 十 一 圖



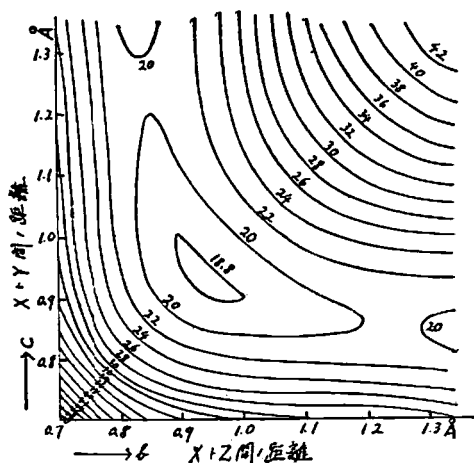
$b=c=1\text{Å}$ の所に底を持つた揺鉢の形である。次に共鳴のエネルギーのみの正しい曲面を得るには (3) 式に $\epsilon_{H_2} = F(r)$ を代入すればよいが之は面倒であるから

(144)

(高木幹雄) 簡單なる瓦斯反應に對する理論

假に ϵ_{H_2} を代入して後補正として適當な値を引き去るのである。著者は鞍部に於ては約8%を引き谷底の遠い所に行くに従つて引き去るべき値を減じてゐる。斯くして訂正された共鳴曲面にクーロンの挿鉢(第十一圖)を重ね合はすと之が求める所の正しいエネルギー曲面であつて第十二圖は之を示す。圖に見られる如く鞍の所が著しく平になつてゐるのみならず其處に淺くて小さいけれども一つの挿鉢が出來てゐる。鞍の部分の高さは約19 kcalである、之から零度振動のエネルギー 6kcal を引去つた残りの 13kcal が活性化熱である。

第十二圖



但し零度振動のエネルギーは全部利用されるものとみなした。A. Farkas¹²⁾の研究に依れば實驗値は 4—11kcal の間にあり實驗値と理論値は割合によく一致してゐる。若し Sugiura の計算した理論曲線のみを用ひてエネルギー曲面を作ると鞍部の挿鉢が非常に深くなつて H_2 分子の存在を許す事になる。然るに H_2 分子なるものは實在しないと云ふ事が判つてゐる。¹³⁾

$H + HB_r \rightarrow H_2 + B_r$ 及び $H + B_{r_2} \rightarrow HB_r + B_r$ の場合を同様にして(クーロンのエネルギーと全結合のエネルギーとの比が HB_r , B_{r_2} に於ても H_2 の場合と同様であると假定して)計算すると活性化熱は夫々 10kcal, 0kcal となる。

一方此等の反應の速度の正確な測定は未だ無いが Bonhoeffer¹⁴⁾の研究に依れば水素原子は低壓に於ても激しく HB_r 或は B_{r_2} と反應する(しかし之は恐らく器壁に於て起るものと思はれる)又 Bodenstein¹⁵⁾の B_rH の生成速度の測定の結果

に依れば $H + HB_r \rightarrow H_2 + B_r$ 及び $H + B_{r_2} \rightarrow HB_r + B_r$ の兩反應は同じ大さの活性化熱を持ち又他方に於て Bogdandy 及び Polanyi¹⁶⁾によれば誘致された鹽素爆鳴瓦斯反應(induzierte Chlorknallgasreaktion)が B_{r_2} に妨害される事から考へて $H + B_{r_2} \rightarrow HB_r + B_r$ なる反應の活性化熱は大變小なる事が判る。従つてそれと同じ大さの活性化熱を持つ $H + HB_r \rightarrow H_2 + B_r$ の活性化熱も亦大變小である事が判りよく理論と實驗とが一致するのである。此等の例から考へると原子の反應に對する斷熱的見解はその一般特性即ち比較的小なる活性化熱を正しく與へる事が判る。

VI. 反應の運動論

前に屢々圖示して來たようなエネルギー曲面を見ると我々は状態點を一つの小さな球と考へてこの球が曲面に沿つて轉がる運動を想像して刻々に移り變る系の状態を追跡しようとするが、斯くの如き追跡方法は果して正しいものかどうかを吟味してみよう。簡單の爲に我々は先づ反應中中央の原子は固定してゐる(例へばその質量 m_1 が兩側の原子の質量 m_2, m_3 に比し著しく大である)と假定すると質量 m なる球がエネルギー曲面上を轉がる時の運動の方程式は

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} \cos^2 \theta_1 &= m \frac{d^2 b}{dt^2} \\ -\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \cos^2 \theta_2 &= m \frac{d^2 c}{dt^2} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (4)$$

こゝに ε はポテンシャルエネルギー、 t は時間、 θ_1, θ_2 はその場所の傾斜角度である。しかしエネルギーの目盛を適當に變へると即ちエネルギーの山が平たくなるやうにすれば $\cos^2 \theta_1, \cos^2 \theta_2$ をいくらでも 1 に近付ける事が出来る。それであるから中央原子が著しく大である時にはこの方法を用ひても差支へない。所が實際我々が今問題にしてゐる反應に於ては中央原子の質量が兩側原子に比して大で

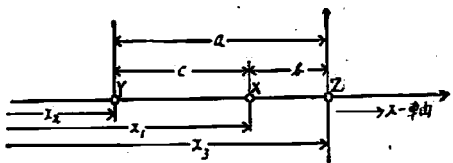
* $Na + Cl_2 = NaCl + Cl$
 $Cl + H_2 = HCl + H$
 $H + Cl_2 = HCl + Cl$ etc.

(146) (高木幹雄) 簡單なる瓦斯反應に對する理論

はないから(4)の如き簡單なる運動方程式を用ひる事は正しくないが今暫くは中央原子が固定してゐるものと假定して話を進めよう。

轉げてゐる球の位置はその時刻に於ける系内の原子の配置を現はし球の運動は原子の運動を現はす。球が鞍の上の最高部に靜止してゐる時之を僅に衝いてやれば球は谷底の方へ轉つて行き、球が谷底に達した時に持つてゐる運動のエネルギーは鞍部の高さに等しく(但衝いた時に與へたエネルギーは無視してゐる)、逆にそれだけの運動のエネルギーを與へて谷から鞍へと前と丁度反對の運動を行はしめる事が出来る。活性化に利用し得るエネルギーが飛行のエネルギーであるか振動のエネルギーであるかといふ區別は鞍から谷へ轉がつて行く球の運動から判る。球の運動の中で谷の軸に平行な部分は飛行のエネルギーを與へ、谷の軸に直角な部分は振動のエネルギーを與へて居る事は第五圖を見れば容易に理解出来る。従て谷底に於ける球の運動を見て活性化熱の幾分が飛行のエネルギーで與へられ幾分が振動のエネルギーで與へられるべきであるかどわかる。球が鞍から轉り下りた時に如何なる運動をするかと云ふ事はエネルギーの山の形による。第五圖の如き場合には終結谷へ下りた時の球の運動は大部分飛行であり第七圖、第八圖の如き場合には振動の部分が大である事は一目して明である。パラ水素の反應の時は活性化に用ひられるのは飛行のエネルギーのみである。何となれば圖から判る如く 13kcal の中で數 kcal が振動の形で與へられるにすぎないのに、この

第十三圖



場合振動のエネルギーは一度に約 12kcal でないと吸収されないからである。

次に中央の原子の質量が左程大でなく従つてこの原子も運動

を爲し、しかも $m_2 \neq m_3$ なる一般の場合を考へて見る。この場合は $m_1 \neq m_2 \neq m_3 \neq m$ であるから(4)式の如き簡單なる運動方程式は成立しない。第十三圖の如く

x -軸を取れば

$$\left. \begin{aligned} m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_1} \\ m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2} \\ m_3 \frac{d^2 x_3}{dt^2} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_3} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

$$\left. \begin{aligned} x_1 - x_2 &= c \\ x_3 - x_1 &= b \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (6)$$

なる関係があり、又

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_1} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_3} &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

であるから運動方程式は次の如き形になる

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x_1}{dt^2} - \frac{d^2 x_2}{dt^2} &= \frac{d^2 c}{dt^2} = -\frac{1}{m_1} \left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right) + \frac{1}{m_2} \left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right) \\ \frac{d^2 c}{dt^2} &= +\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} \frac{1}{m_1} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \dots\dots\dots (8a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x_3}{dt^2} - \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= \frac{d^2 b}{dt^2} = -\frac{1}{m_3} \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} + \frac{1}{m_1} \left(-\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right) \\ \frac{d^2 b}{dt^2} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_3} \right) + \frac{1}{m_1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \dots\dots\dots (8b) \end{aligned}$$

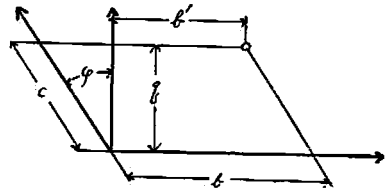
質量 m なる球が(8a), (8b) と同様な形の

運動方程式を持つためには等しからざる
目盛の軸を持つた斜軸座標を必要とする。

今斜軸 c 及び b 間の角を $\frac{\pi}{2} + \varphi$ とし目盛の比を f とし q 及び b' をして第十四圖に見る如きものを表はすとすれば

質量 m なる球の運動方程式は次の如くして得られる。

第 十 四 圖



(148)

(高木幹雄) 簡單なる瓦斯反應に對する理論

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 q}{dt^2} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial q} \frac{1}{m} \\ \frac{d^2 b'}{dt^2} &= -\frac{\partial \varepsilon}{\partial b'} \frac{1}{m} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (9)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 c}{dt^2} &= \frac{f}{\cos \varphi} \frac{d^2 q}{dt^2} \\ \frac{d^2 b}{dt^2} &= \frac{d^2 b'}{dt^2} + tg \varphi \frac{d^2 q}{dt^2} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (10)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial q} &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} tg \varphi + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \frac{f}{\cos \varphi} \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial b'} &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (11)$$

なる關係がある。今(10)及び(11)を(9)に代入して

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 c}{dt^2} &= -\frac{1}{m} \frac{f}{\cos \varphi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} tg \varphi + \frac{f}{\cos \varphi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right) \\ \frac{d^2 b}{dt^2} &= -\frac{1}{m} \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} - \frac{1}{m} tg \varphi \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial b} tg \varphi + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \frac{f}{\cos \varphi} \right) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (12)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 c}{dt^2} &= -\frac{1}{m} f \frac{tg \varphi}{\cos \varphi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} - \frac{1}{m} \frac{f^2}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \\ \frac{d^2 b}{dt^2} &= -\frac{1}{m} (1 + tg^2 \varphi) \frac{\partial \varepsilon}{\partial b} - \frac{1}{m} f \frac{tg \varphi}{\cos \varphi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (13)$$

(13)が求める運動方程式である。さて(13)と(8a), (8b)が同一のものである爲には ε の偏微分係数の係数が互に等しくなければならぬから

$$\begin{aligned} -\frac{1}{m} f \frac{tg \varphi}{\cos \varphi} &= \frac{1}{m} \\ \frac{1}{m} \frac{f^2}{\cos^2 \varphi} &= \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \\ \frac{1}{m} (1 + tg^2 \varphi) &= \frac{1}{m \cos^2 \varphi} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \\ -\frac{1}{m} f \frac{tg \varphi}{\cos \varphi} &= \frac{1}{m_1} \end{aligned}$$

なる關係を得る。之より f 及び $\sin \varphi$ を求むれば

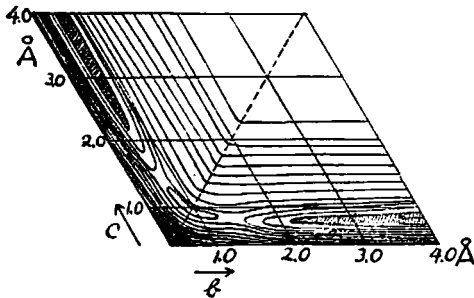
$$f = \sqrt{\frac{m_2 m_1 + m_2}{m_2 m_1 + m_3}}$$

$$\sin \varphi = \frac{\sqrt{m_2 m_3}}{\sqrt{(m_1 + m_2)(m_1 + m_3)}}$$

を得る。

$\text{H} + \text{H}_2\text{P} \rightarrow \text{H}_2^\circ + \text{H}$ の時には $m_1 = m_2 = m_3$ であるから $f=1$, $\varphi=30^\circ$ である, 従つて第十二圖は第十五圖の如く書き直される。即ち b 軸と c 軸とのなす角は 120°

第 十 五 圖



である。第十五圖に於ては尙その他に零度振動のエネルギーが考へに入れてあつて谷の一番深い底から零度振動のエネルギー 6.2 kcal にあたる高さの所までを海 (圖に於て斜線で示した部分) と考へる。

その海岸の所から鞍までの高さが 13 kcal であつて活性化熱を與へて居り海の深さは零度振動のエネルギーを與へてゐる。

φ は單に原子の質量に左右される。色々の場合を示せば

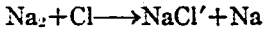
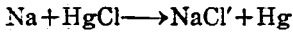
$m_1 = m_2 = m_3$	ならば	$\varphi = 30^\circ$
$m_1 \gg m_2 = m_3$	ならば	$\varphi = 0^\circ$
$m_1 = \frac{1}{100} m_2 = \frac{1}{100} m_3$	ならば	$\varphi = 82^\circ$
$m_1 = m_2 = 100 m_3$	ならば	$\varphi = 9^\circ$

斯くの如き φ 及び f を有する斜軸座標を用ひてエネルギーの山を書けばそれを轉がる一つの球の運動により三原子系の變化が正しく示される。斯くの如く斜軸座標を用ひるのは Wigner の考へである。

原子反應に於て著しき化學發光を伴ふ事がよくあるが之は今まで述べて來た理論から考へる理解できるようである。Polanyi の實驗に依れば著しき化學發光を

(150) (高木幹雄) 簡單なる瓦斯反應に對する理論

伴ふ事から*



なる反應に於て遊離されたエネルギーの大部分は NaCl の振動のエネルギーになると考へられるが之は第七圖及び第八圖の如き場合であると思はれる。

VII. 鞍部に於ける揺鉢¹⁷⁾

今一つの球が最も効果的に出發谷から投出されたならば次第に上つて第一の峠(第十二圖及び十五圖参照)を経て揺鉢の中に入り此處であちらこちらと轉げ廻つた後或る機會に再び峠を経て出發谷或は終結谷の方へ轉つて行く、斯くして三つの原子は擬分子(quasimolecule)を作り或は粘着衝突(sticky collision)をする。若し球が揺鉢の中にある間に外部からの衝突によりそのエネルギーを持去られたならば球は衝突によつて再びそのエネルギーを回復する迄揺鉢中に残つてゐる。H₂に對する揺鉢の深さは僅に 1.6kcal であるから H₂は大變不安定であるが之が假に 25kcal もあれば H₂は常溫に於て安定であると思はれる。そして斯かる場合に球が再びエネルギーを得て揺鉢中を彷徨つた後終結谷の方へ逃れ行く様な事があれば之は一分子反應である。

H₂の如く簡單なる例を考へる事は大變興味深い事である。何となれば Volmer 及び其の共同實驗者は簡單なる N₂O 分子の分解が一分子的であつてその反應速度が大變小である事を實證した。即ち反應速度は

$$k = 10^{10} e^{-\frac{E}{RT}} \dots\dots\dots (14)$$

である。普通は $k = 11^{13} e^{-\frac{E}{RT}}$ 或は $10^{14} e^{-\frac{E}{RT}}$ である事は Polanyi 及び Wigner¹⁹⁾ が示した通りであるから N₂O の場合は普通の一分子反應速度より大變遅い。普通一分子反應に見られるが如き複雑な分子に就てはエネルギーの山を書く事が

* NaCl' が Na と衝突してこゝに初めて D 線を出す

出來ないが N_2O の如き簡單なるものに對しては今まで説明して來た様なエネルギーの山を書く事が出来る。一分子反應に對しては (14) 式の活性化熱 E は鞍部の揺鉢の縁の一番低い點 (其處から球が谷へ逃げて行く) から揺鉢の底までの深さである。嚴密に云へばこの深さから零度振動のエネルギーを引き去つたものが E である。球が揺鉢から谷へ逃げて行く爲には球が丁度縁の一番低い點の方に向つて振動してゐなければならない。一般に E なるエネルギーを得ても直ちにその低い點を通つて谷へ逃げると云ふ事は無く (表面の形によつて多少の差はあるが) 一回或は數多くの振動を揺鉢中で行つた後谷の方へ逃げて行く。それであるから活性化された分子の壽命は各分子に特有なものである事が判る。反應速度に對しては我々は次式に似た式を書くべきであると思ふ。

$$k = \frac{\bar{S} e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{E}{RT} \right)^{1/2, n-1}}{(1/2n-1)!}$$

何となれば我々はエネルギーが内部の總ての自由度に分配されてゐると考へてゐるからである。 $\bar{S}$ は少くとも E だけのエネルギーがその n 個の自乗項に分配されてから球が揺鉢から逃げるまでの平均の時間の逆数である。

球が丁度 E なる値を得た時は球は揺鉢の縁の一番低い點からのみ逃げる事が出来るが E よりも大なるエネルギーを得たならばもう少し高い點からも逃る事が出来る。即ち $\bar{S}$ は E (必要な最小量) の過剰のエネルギー ΔE と共に増すものである。 ΔE が小なる間は之と $\bar{S}$ の増加 $\Delta \bar{S}$ との間には直線的關係が成立すると考へる事が出来る。一方 Rice 及び Ramspergre²⁰⁾ 及び Kassel²¹⁾ は彼等の實測した一分子反應速度を説明する爲に之と同様な假定をしてゐる。

N_2O の分解速度は上記の如く普通の約千分の一であるが、その理由如何といふ事が問題になる。Wigner に依れば反應後に於ける生成分子の電子の廻旋量子數の和が反應前の分子の電子の廻旋量子數の和に等しくない場合にはたとへ分子が必要な活性化エネルギーを得てもそれが反應する機會は非常に少なくて普通の反應

(152)

(高木幹雄) 簡單なる瓦斯反應に對する理論

速度の約千分の一である。さて N_2O の分解を考へてみるのに N_2O は singlet state にあつて電子の合成廻旋量子数は 0 である。生成分子の N_2 は singlet state にあり酸素原子は確に triplet state にあるから全廻旋量子数は 1 である。斯くの如く反應の前後に於て全廻旋量子数に差があるからこの反應が非常に遅い事は豫期し得る處である。かく全廻旋量子数が変わる爲に反應が遅いと云ふ事は次の如き場合にも當嵌まる (但し出發物質も生成物質も共に標準状態にあるとする), $CO + O = CO_2$; $H_2 + O = H_2O$; $H_2 + O_2 = H_2O_2$ 。

次に $X_2 + X = X + X_2$ の如く同種類のハロゲンの反應に於ては活性化熱の α 成分は小である。若し水素の如くクーロンのエネルギーが全エネルギーの 10% であると假定して計算すれば F_2 , Cl_2 , Br_2 及び I_2 は室温に於ては $X_2 + X$ よりも安定である。Rollefson 及び Eyring²³⁾ は之等の三原子分子の光化學に於ける意味について述べてゐる。反應が三つの分子を含んでゐるから非常に遅いと云ふ假定は衝突の粘着性を考へると果して正しいかどうか疑問になつてくる。

$H_2P + H \rightarrow H_2O + H$ なる反應に對する Eyring 及び Polanyi の扱ひ方を更に擴張する事は興味ある事である。彼等は H が H_2P の分子軸の方向から衝突する時は活性化熱は 13 kcal である事を見出してゐるが斜の衝突に對しては活性化熱は之よりも勿論大である。我々は色々な方向からの衝突による反應のプロバビリティーを考へると活性化熱のみならず反應速度まで計算する事が出来るのであつて Pelzer 及び Wagner²⁴⁾ が斯くの如くして理論的に計算した結果は Farkas の實驗と非常によく一致した。

VIII. 共鳴エネルギーとクーロンエネルギーとの比

上記の計算では水素の場合にはクーロンのエネルギーは結合の全エネルギーの 10% としてゐるが水素以外のものについてはどうかと云ふと最近 Rosen²⁴⁾ は Na_2 の場合を計算して 28.3% を得 Bartlett 及び Furry²⁵⁾ は Li_2 の場合を計算して 22

%を得た。之等の比はエネルギーが極小の場所に於ける比であるがこの比は結合のエネルギーがその最大値の $\frac{1}{5}$ になる距離までは大體不變である。アルカリ金屬ではクーロンの部分が大で水素やハロゲンでは小である事は結晶の方から豫期出来る事である。

以上述べて來た Eyring 及び Polanyi の方法は未だ完全なものではないが興味深い點が少くないと思ふ。今後更に改良されて瓦斯反應の機構の研究に貢獻する處があると思はれる。

文 献

- 1) Nernst, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes p. 113
- 2) Herzfeld, Z. Elektrochem., 25, 301 (1919); Ann. Phys. 59, 635 (1919)
- 3) Beutler und Polanyi, Z. physik. Chem., (B) 1, 3 (1928) .
 Bogdandy und Polanyi, ibid. (B) 1, 21 (1928)
 Polanyi und Schay, ibid. (B) 1, 30 (1928)
 Ootuka und Schay, ibid. (B) 1, 62, 68 (1928)
 市川, 本誌 第三卷第二輯 一五五頁
- 4) London, Probleme der modernen Physik (Sommerfeld-Festschrift)
 S. Hirzel Leipzig 1928 S. 104 ; Z. Elektrochem., 35, 552 (1929)
- 5) Eyring, Naturw. 18, 914 (1930)
 Eyring und Polanyi, Z. physik. Chem., (B) 12, 279 (1931)
 Eyring, J. Am. Chem. Soc., 53, 2537 (1931)
- 6) Pelzer und Wagner, Z. physik. Chem., (B) 15, 445 (1932)
- 7) Heitler und London, Z. Physik 44, 455 (1927)
 London, ibid 46, 455 ; 50, 24 (1928)
- 8) 堀場, 本誌 第五卷第一輯

(154) (高木幹雄) 簡單なる瓦斯反應に對する理論

- 9) H. Eyring, Naturw. 18, 915 (1929)
- 10) Morse, Physic. Rev. 34, 57 (1929)
- 11) Sugiura, Z. Physik 45, 484 (1927)
- 12) A. Farkas, Z. physik. Chem., (B) 10, 419 (1930)
- 13) 堀場, 本誌 第三卷第二輯 二二一頁
- 14) Bonhoeffer, Z. physik. Chem., 119, 385 (1926)
- 15) Bodenstein, Z. physik., Chem., 121, 127 (1926)
- 16) Bogdandy und Polanyi, Z. Elektrochem., 33, 554 (1927)
- 17) H. Eyring, Chem. Rev., 10, 103 (1932)
- 18) Volmer und Kummerow, Z. physik. Chem., (B) 9, 141 (1930)
Nagasako und Volmer, Z. physik. Chem., (B) 10, 414 (1930)
Volmer, Z. physik. Chem., (B) 13, 299 (1931)
- 19) Polanyi und Wigner, Z. physik. Chem., (A) 139, Haber Band, S. 439 (1928)
- 20) Rice and Ramsperger, J. Am. Chem., Soc., 49, 1617 (1927)
- 21) Kassel, J. Phys. Chem. 32, 225 (1928)
- 22) Wigner, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen S. 375 (1927)
- 23) Rollefson and Eyring, J. Am. Chem. Soc., 54 170 (1932)
本誌 第六卷第二輯 抄録の二二頁
- 24) Rosen, Phys. Rev., 38, 255 (1931)
- 25) Bartlet and Furry, Phys. Rev. 37, 1712 (1931)